

187. Etude par des techniques de partition d'énergie des facteurs qui conditionnent l'équilibre conformationnel de propènes disubstitués-1,3 de configuration E^1)

par Tho Nguyen-Xuan et Jean M.J. Tronchet

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

et Hans Bill

Département de Chimie Physique, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(22.V.81)

Effects of the Nature of the C(1) Substituent on the Conformational Equilibrium of (E)-derivatives of 3-Methoxypropene: Determination of the origin of the phenomenon using energy partitioning techniques

Summary

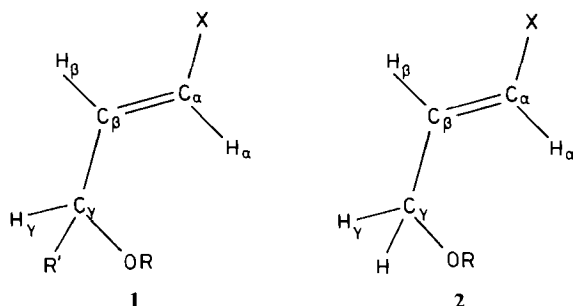
Intermolecular interactions taking place in the compounds of the general formula (E)- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHX}$ were analyzed in terms of one- and two-center interaction energies within the framework of SCF *ab initio* (STO-3G), Extended *Hückel* and CNDO methods. The results confirmed the important role of unoccupied orbitals in the stabilization of the different conformers.

Introduction. - Nous avons déjà rapporté [1-3] que dans les systèmes de type 1 représentés par des sucres à insaturation terminale de configuration E , l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison $\sigma_{sp^2-sp^3}$ (liaison $\text{C}_\beta, \text{C}_\gamma$) dépend de la nature de X, la constante de couplage $^3J_{\beta,\gamma}$ diminuant avec l'augmentation du pouvoir électro-attracteur par résonance de ce groupement. Du fait de la configuration E , ce phénomène ne peut être attribué à des effets de gêne stérique.

Dans la série des énoles acycliques de configuration *D-arabino* où le groupement R' est très encombrant, la valeur très faible de $^3J_{\beta,\gamma}$ pour les composés portant un groupement fortement électro-attracteur ($\text{X}=\text{CN}, \text{SO}_2\text{Me}$) indique une conformation privilégiée dans laquelle H_β est en relation *gauche* par rapport à H_γ et R' , ce qui implique que le groupement volumineux OR éclipe la double liaison. Ce même phénomène est observé dans les composés aliphatiques de type $\text{ROCH}_2\text{CH}=\text{CHX-(E)}$ de 2 [3] [4]. Nous avons proposé pour ce phénomène une explication qualitative [1] basée sur les interactions orbitales, la population de *Mulliken* [5] (EHMO) et les indices de liaisons [6] (CNDO/2). La nature du groupement X influence principalement les interactions π entre l'orbitale occupée $\pi_{\text{C}(1),\text{C}(2)}$ et l'orbitale vacante π_{X}^* , ce qui diminue les interactions déstabilisantes

¹) Equilibres conformationnels de glucides au niveau de liaisons $\sigma_{\text{C}(sp^2), \text{C}(sp^3)}$, IX; VIII: [1].

Schéma 1

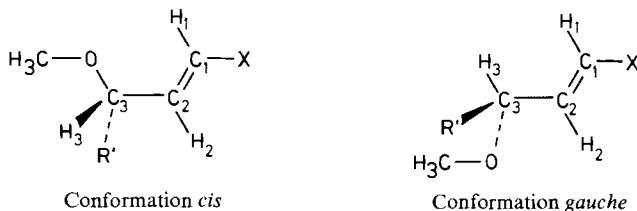


R' = Reste glucidique ou alkyle
R = Alkyle

entre les orbitales occupées $\pi_{C(1),C(2)}$ et pseudo- π de CHR'(OR). Ce mécanisme de stabilisation est différent de celui proposé [7] pour les cations et anions éthyliques substitués $RCH_2\overset{+}{C}H_2$ et $RCH_2\overset{-}{C}H_2$ selon lequel le cation est stabilisé par une hyperconjugaison positive (interaction entre π_{CH_2R} et π_C^+) tandis que la stabilisation de l'anion est due à une hyperconjugaison négative (interaction entre $\pi_{CH_2R}^*$ et π_C^-).

En plus de ces interactions hyperconjugatives, nous avons montré que la disposition spatiale des orbitales σ est plus favorable dans la conformation *cis* que dans la conformation *gauche*. Afin d'estimer l'importance relative de ces deux interactions, nous avons décomposé l'énergie totale de la molécule en ses composantes atomiques à un centre, E_A , et à deux centres, E_{AB} . Cette technique, développée initialement pour les méthodes semi-empiriques à recouvrement nul, CNDO [8] et MINDO [9], est étendue dans ce travail aux méthodes avec recouvrement, *ab initio* et EHMO. Récemment Kollmar [10] a utilisé cette technique pour comparer la stabilité d'une liaison dans des environnements différents.

Schéma 2



Théorie. - L'énergie totale d'une molécule peut être exprimée sous la forme d'une somme de termes à un centre et à deux centres:

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_A \sum_{B>A} e^2 Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \\
 &= \sum_A E_A + \sum_A \sum_{B>A} E_{AB} + \sum_A \sum_{B>A} E_{AB}^{NN} \quad (1)
 \end{aligned}$$

où les indices $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ se réfèrent aux orbitales atomiques et A, B aux atomes; H, F et P sont respectivement l'hamiltonien monoélectronique (opérateur cinétique ∇^2 et d'attraction noyau-électron V_B), la matrice de Fock et la matrice de densité, Z_A et Z_B sont les charges des noyaux A et B, R_{AB} est la distance interatomique entre les noyaux A et B et E_{AB}^{NN} l'énergie totale des répulsions nucléaires. Les énergies électroniques à un centre et à deux centres sont décomposées à leur tour selon les équations 2 et 3²).

$$E_A = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A P_{\mu\nu} \left[2\langle\mu| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B V_{B\cdot} | \nu\rangle + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (\langle\mu\nu| \lambda\sigma\rangle - 0.5\langle\mu\lambda| \nu\sigma\rangle) \right]$$

$$= E_A^T + V + E_A^{J+K} = E_A^R + E_A^{J+K} \quad (2)$$

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} \left[2\langle\mu| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B V_{B\cdot} | \nu\rangle + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (\langle\mu\nu| \lambda\sigma\rangle - 0.5\langle\mu\lambda| \nu\sigma\rangle) \right]$$

$$= E_{AB}^T + V + E_{AB}^{J+K} \quad (3)$$

De même, dans l'approximation de *Hückel* généralisée, on aura l'équation 4,

$$E_A = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A P_{\mu\nu} F_{\mu\nu} \quad E_{AB} = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} F_{\mu\nu} \quad (4)$$

et dans l'approximation de CNDO/2 [8], les équations équivalentes aux équations 2 et 3 sont les équations 5.

$$E_A = E_A^R + E_A^{J+K} + \sum_{B \neq A} E_{AB}^{V+J} \quad E_{AB} = E_{AB}^R + E_{AB}^K \quad (5)$$

La définition dans ce travail des termes E_A et E_{AB} est donc différente de celle de *Gordon* [8].

Les routines de partition d'énergie, écrites en FORTRAN, sont implémentées dans les programmes standard: GAUSSIAN 70 [11], EHMO [12], CNDO/2 [6] et MNDO [13].

Choix de la méthode de calcul. - L'origine trouvée aux barrières de rotation dépend de la nature de la méthode de calcul. Par exemple, les calculs avec recouvrement *ab initio* et EHMO, ont montré que la barrière de rotation de l'éthane est due aux interactions entre les orbitales occupées [3] [14]; pour les calculs à recouvrement nul CNDO et INDO, cette barrière a pour origine la délocalisation des électrons vers les orbitales vacantes [3] [15]. Afin d'avoir une description correcte du phénomène, nous avons utilisé trois méthodes: une méthode à recouvrement non empirique (*ab initio* avec une base minimale: STO-3G), une méthode semi-empirique à recouvrement (EHMO) et une méthode semi-empirique à

²) Les indices supérieurs T, V, R, J, K, NN désignent respectivement les énergies cinétiques, d'attraction noyau-électron, de résonance (hamiltonien monoélectronique), de répulsion électronique et d'échange.

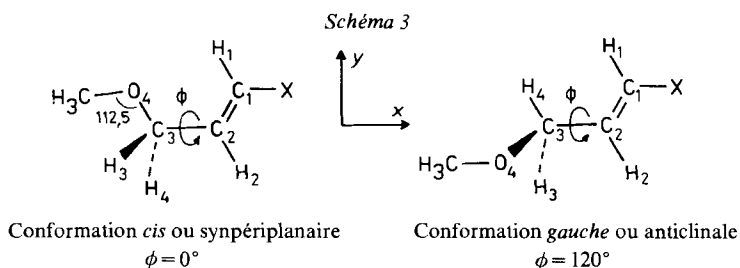
Tableau 1. Valeurs des barrières de rotation V (en kcal/mol) et des angles dièdres ϕ (en degrés) des conformations les plus stables prédites par les méthodes MINDO/3 et MNDO

	MINDO/3 ^{a)}		MNDO ^{a)}		Exp.		Réf. expér. ^{b)}
	ϕ	V	ϕ	V	ϕ	V	
Butadiène	180	≈ 0	180	0,8	180	4,9	[19]
Glyoxal	87,3	3,9	94,5	1,6	180	4,6	[20]
Benzaldéhyde	90	≈ 0	68	≈ 0	0	4,7	[21]
Fluoro-3-propène	0	≈ 0	180	0	0	3,1	[22]

^{a)} Avec optimisation totale de la géométrie. ^{b)} Références où figurent les valeurs expérimentales.

recouvrement nul (CNDO/2). Nous avons d'autre part constaté comme *Dodziuk et Tyrrell* [16] l'inaptitude de la méthode MINDO/3 à prédire les conformations privilégiées autour des liaisons simples σ_{sp^2, sp^3} . La version plus élaborée MNDO [13] n'est guère supérieure (Tableau 1). Les résultats des partitions d'énergie de ces deux méthodes ne sont pas présentés dans cette communication.

Les calculs sont effectués sur le méthoxy-3-propène substitué en position 1 et de configuration *E*. A part l'angle de valence C(3)–O–R qui est de 112,5° [17], les valeurs des autres paramètres géométriques sont standard [6]. La liaison C(2), C(3) est placée sur l'axe des abscisses tandis que le plan de la double liaison coïncide avec le plan *xy*.



Résultats et discussion. - Dans le Tableau 2 ont été reproduites les énergies relatives $\Delta E = E(\textit{gauche}) - E(\textit{cis})$ obtenues par les méthodes STO-3G, EHMO, CNDO/2 et PCILO [18]. Les méthodes à recouvrement nul CNDO/2 et PCILO surestiment la stabilité de la conformation *cis*. Par contre, les variations des différences d'énergie entre les formes *cis* et *gauche* en fonction de la nature de X

Tableau 2. Différences d'énergie^{a)} entre les formes *cis* et *gauches* et constantes de couplage vicinales ${}^3J_{\beta,\gamma}$ de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHX}$ (E)

Méthode	STO-3G	EHMO	CNDO/2	PCILO	${}^3J_{\beta,\gamma}$ ^{b)}
X = OCH ₃	-0,03	-0,48	1,44	2,08	6,0 ^{c)}
X = H	0,02	0,18	1,59	1,69	5,38
X = CHO	0,25	1,0	2,01		
X = CN	0,95	0,71	2,12	2,53	3,6

^{a)} $\Delta H = H(\phi = 120^\circ) - H(\phi = 0^\circ)$ en kcal/mol. ^{b)} En Hz [3]. ^{c)} X = SCH₃.

Tableau 3. Influence de la nature de X sur la stabilité des conformations cis et gauches des propènes substitués de configuration E^a)

	ΔE	ΔE_A	ΔE_{AB}	$\Delta E_{AB}^{\text{liés}}$	$\Delta E_{AB}^{\text{non liés}}$	$\Delta E_{AB}^{\text{NN}}$
STO-3G						
X = OCH ₃	-0,03	2379,25	331,55	345,89	-14,34	-2710,83
X = H	0,02	1789,94	355,88	372,57	-16,69	-2145,81
X = CHO	0,25	3131,17	471,74	497,37	-25,53	-3602,66
X = CN	0,95	2527,62	443,96	451,58	-7,53	-2970,63
EHMO						
X = OCH ₃	-0,48	-1,14	0,66	-2,98	3,65	
X = H	0,17	-2,80	2,98	-1,76	4,74	
X = CHO	1,0	-3,16	4,16	-2,49	6,65	
X = CN	0,71	-2,91	3,62	-2,54	6,16	
CNDO/2						
X = OCH ₃	1,53	1501,04	2,51	-0,64	3,15	-1502,02
X = H	1,59	1162,29	3,25	-0,11	3,36	-1163,95
X = CHO	2,01	1909,86	3,56	-0,29	3,85	-1911,41
X = CN	2,12	1574,53	3,48	-0,34	3,82	-1575,89

^a) Valeurs relatives $\Delta E = E(\text{gauche}) - E(\text{cis})$ en kcal/mol.

sont bien reproduites par les méthodes STO-3G, EHMO et dans une moindre mesure CNDO/2.

Dans le but de trouver l'origine de la barrière de rotation, nous avons procédé d'une manière désormais classique [3] [8] [15] à un découpage de l'énergie bicentrique E_{AB} en énergies d'interaction entre atomes liés chimiquement ($E_{AB}^{\text{liés}}$) et entre atomes non liés chimiquement ($E_{AB}^{\text{non liés}}$): $E_{AB} = E_{AB}^{\text{liés}} + E_{AB}^{\text{non liés}}$. Le changement conformationnel de la molécule implique des variations locales de distances interatomiques entre des atomes non liés chimiquement. Dans l'hypothèse d'une barrière de rotation d'origine électrostatique, c'est parmi les termes $E_{AB}^{\text{non liés}}$ que doivent être recherchées les causes des stabilités relatives des conformations.

Nous avons reporté les variations des énergies E_A et E_{AB} en fonction de la nature de X dans le Tableau 3, en adoptant la conformation la plus stable comme référence de toutes les énergies: $\Delta E = E(\text{gauche}) - E(\text{cis})$. Pour la méthode STO-3G, la stabilisation de la conformation cis des propènes substitués tire principalement son origine des énergies à un centre E_A et à deux centres entre les atomes liés chimiquement $E_{AB}^{\text{liés}}$; les énergies à deux centres entre les atomes non liés chimiquement défavorisent la conformation la plus stable. Comme les distances relatives entre les atomes liés chimiquement restent inchangées durant la rotation, cette stabilisation est due soit à des changements des valeurs des intégrales, soit à des changements au niveau de la densité électronique entre deux atomes liés chimiquement. Une des mesures de la densité électronique est la population de recouvrement de Mulliken [23], dont les valeurs rassemblées dans le Tableau 4 montrent que la densité électronique totale entre deux atomes liés diminue lorsque l'on passe de la conformation gauche à la conformation cis. C'est donc l'intégrale d'attraction noyau-électron à trois centres: $\langle \mu | -Z_C R_C^{-1} | \nu \rangle \mu \in A, \nu \in B$ qui favorise la conformation la plus compacte, la conformation cis. Une conclusion similaire sur

Tableau 4. Population de Mulliken $\Delta q_{AB}^{liés^a)}$ entre les atomes liés chimiquement

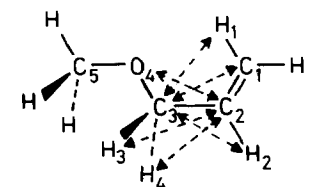
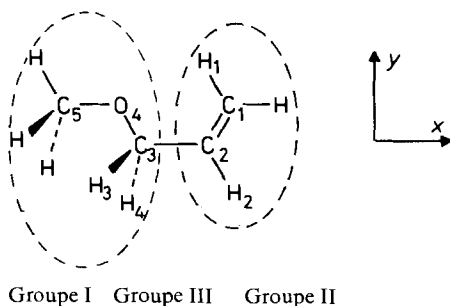
	X = OCH ₃	X = H	X = CHO	X = CN
STO-3G	0,00123	0,00014	0,00065	0,00082
EHMO	0,0067	0,0045	0,0048	0,0055

^{a)} Valeurs relatives $\Delta q_{AB} = q_{AB}(\text{gauche}) - q_{AB}(\text{cis})$.

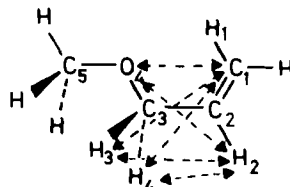
les intégrales à un centre et à 3 centres avait déjà été atteinte lors de l'étude de la barrière de rotation de l'éthane [10]. Pour les méthodes semi-empiriques CNDO/2 et EHMO, l'omission des intégrales à 3 et 4 centres rend positives les énergies $\Delta E_{AB}^{\text{non liés}}$, cependant on ne peut relier les variations de l'énergie totale ΔE à celles des énergies entre atomes non liés chimiquement $\Delta E_{AB}^{\text{non liés}}$.

Modèle d'analyse. - Dans le cas d'une rotation autour d'une liaison simple, l'ensemble des interactions à deux centres E_{AB} peut être scindé en trois groupes suivant la position par rapport au lieu de variation. Les deux premiers groupes sont constitués par des interactions qui se trouvent d'un côté et de l'autre du lieu de variation et le troisième par des interactions directement impliquées par la variation. Ce groupe contient une interaction entre deux atomes liés chimiquement (liaison autour de laquelle la molécule effectue la rotation) et des interactions entre paires d'atomes non liés chimiquement autour de cette liaison. Comme l'interaction entre paires d'atomes diminue avec la distance, dans le cas des propènes substitués nous n'avons inclus dans le groupe III que les atomes au voisinage immédiat du lieu de variation, c'est-à-dire les atomes C(1), C(2), C(3), O(4), H(1), H(2), H(3) et H(4). Les interactions à longue distance, par exemple, entre les atomes C(1) et C(5),

Schéma 4



Interactions 1,3 dans le groupe III



Interactions 1,4 dans le groupe III

comme nous le verrons par la suite, sont négligeables. Dans les groupes I et II, les distances interatomiques entre les paires d'atomes A et B ne varient pas durant la rotation.

On peut encore dans chaque groupe des interactions $E_{AB}^{(I, II, III)}$ distinguer selon la disposition spatiale des atomes:

- a) les interactions 1,2 ou interactions entre atomes liés $E_{AB}(1,2)$;
- b) les interactions 1,3 entre atomes non liés $E_{AB}(1,3)$;
- c) les interactions d'ordre supérieur 1,4, 1,5 *etc.* entre atomes non liés; en raison de la distance qui sépare les deux centres, ces interactions sont en général plus faibles que les deux premières. Dans le cas des propènes substitués, comme la distance entre le carbone C(3) et l'hydrogène H(1) est fixe durant la rotation, nous avons inclus cette interaction 1,4 dans les interactions 1,3.

Cette manière de grouper les termes à deux centres E_{AB} permet d'avoir des interactions identiques dans le groupe III pour tous les propènes substitués. Dans le *Tableau 5*, on peut constater une parfaite corrélation entre les valeurs ΔE (*Tableau 3*) et $\Delta E_{AB}^{(III)}$. Les interactions à longue distance (par exemple entre l'atome de carbone du groupement O(4)CH₃ et l'atome de carbone C(1) non incluses dans le groupe III, représentées dans le *Tableau 5* par $\Delta E - \Delta E_{AB}^{(I+II+III)}$, sont faibles et approximativement constantes durant la rotation. Les valeurs élevées pour X=OCH₃ et X=CHO sont dues aux interactions répulsives avec l'atome de carbone de OCH₃ dans le premier cas, et aux interactions attractives avec l'atome d'oxygène aldéhydique dans le deuxième cas. L'examen détaillé des termes de $\Delta E_{AB}^{(III)}$ montre que les interactions 1,3 et 1,5 stabilisent la conformation *cis* tandis que les interactions 1,2 et 1,4 la déstabilisent. L'interaction 1,2 est la plus importante et la mieux corrélée avec les variations des différences des énergies totales des deux

Tableau 5. Interactions dans le groupe III (en kcal/mol)^{a)}

X	$\Delta E_{AB}^{(III)}$	$\Delta E_{AB}^{(III)}$ (1,2)	$\Delta E_{AB}^{(III)}$ (1,3)	$\Delta E_{AB}^{(III)}$ (1,4)	$\Delta E_{AB}^{(III)}$ (1,5)	$\Delta E_{AB}^{(I+II)}$	$\Delta E_{AB} - \Delta E_{AB}^{(I+II+III)}$
STO-3G							
OCH ₃	-16,40	-29,26	5,57	-3,71	11,00	348,59	0,64
H	-10,67	-19,27	6,99	-6,46	8,08	366,67	0,12
CHO	-0,74	-16,67	10,87	-5,62	10,71	472,69	0,21
CN	5,11	-12,00	10,62	-5,20	11,68	438,99	0,14
EHMO							
OCH ₃	2,18	0,47	3,33	-1,12	-0,49		
H	4,87	2,51	4,04	-1,34	-0,34		
CHO	9,24	5,55	5,32	-1,25	-0,38		
CN	7,51	4,18	4,72	-1,30	-0,10		
CNDO/2							
OCH ₃	3,91	1,37	1,06	0,04	1,44		
H	6,70	2,05	1,32	1,79	1,54		
CHO	5,83	2,62	1,63	-0,02	1,61		
CN	5,47	2,37	1,44	-0,03	1,68		

^{a)} Valeurs relatives $\Delta E = E(\text{gauche}) - E(\text{cis})$

conformations, ΔE . C'est donc dans ces termes qu'il faut rechercher l'origine de la barrière.

Le schéma donné par la méthode EHMO est différent de celui donné par la méthode STO-3G. Le découpage de $\Delta E_{AB}^{(III)}$ indique que la barrière de rotation dépend des interactions, 1,2 et 1,3. Les contributions des atomes directement impliqués dans la rotation (interactions 1,4 et 1,5) sont faibles et dans le sens contraire de la barrière. Le schéma CNDO/2 est encore différent: toutes les interactions dans le groupe III favorisent la conformation *cis*. Cependant, pour les trois méthodes de calcul, l'interaction dominante favorisant la conformation *cis* est l'interaction $E_{AB}^{(III)}$ (1,3), l'influence de la nature du groupement X conditionne principalement l'interaction $E_{AB}^{(III)}$ (1,2).

Nous avons estimé, comme dans l'étude précédente [1], les différentes interactions entre les orbitales dirigées selon les axes *x*, *y*, et *z* (Tableau 6). Pour les méthodes avec recouvrement STO-3G et EHMO, les interactions dirigées selon l'axe *y*, provenant des interactions entre orbitales de type σ , stabilisent préférentiellement la conformation *cis* et sont peu sensibles à la nature de X. Plus X est électroattracteur par résonance, plus les interactions dirigées selon l'axe *z* stabilisent la conformation *cis*. Pour la méthode CNDO/2, les interactions dirigées, selon *y* favorisent systématiquement la conformation *gauche*, néanmoins l'interaction dominante est, comme pour les autres méthodes, dirigée selon l'axe *z*.

L'interaction $E_{AB}^{(III)}$ (1,3) d'après notre définition est composée de deux interactions: celle entre les atomes C(2)···O(4), H(3), H(4) et celle entre les atomes C(3)···C(1), H(1), H(2). Les variations de $\Delta E_{AB}^{(III)}$ (1,3) tirent principalement leur origine de la première interaction (Tableau 7). Dans l'interaction C(2)···O(4), H(3), H(4) pour les trois méthodes de calcul, plus le groupement X est électroattracteur par résonance, plus l'interaction entre C(2) et O(4) est déstabilisante.

Tableau 6. Composantes dirigées selon les axes *x*, *y*, *z* de l'interaction $E_{AB}^{(III)}$ (1,2) (en kcal/mol)^{a)}

X	$\Delta E_{C(1)-C(2)}^{1s}$	$\Delta E_{C(1)-C(2)}^{2s}$	$\Delta E_{C(1)-C(2)}^{2px}$	$\Delta E_{C(1)-C(2)}^{2py}$	$\Delta E_{C(1)-C(2)}^{2pz}$
STO-3G					
OCH ₃	$-2,96 \times 10^{-5}$	-9,82	-2,68	6,01	-32,84
H	$-1,26 \times 10^{-5}$	-5,32	-0,73	5,45	-19,60
CHO	$-1,14 \times 10^{-5}$	-6,74	-0,43	6,68	-19,16
CN	$-1,00 \times 10^{-5}$	-6,62	-0,76	6,07	-15,58
EHMO					
OCH ₃		0,51	0,45	2,64	-1,89
H		0,74	0,63	2,38	0,66
CHO		0,72	0,63	2,39	3,79
CN		0,70	0,54	2,46	2,43
CNDO/2					
OCH ₃		0,25	0,75	-0,38	1,69
H		0,50	0,82	-0,19	2,26
CHO		0,56	0,94	-0,25	2,95
CN		0,44	0,88	-0,19	2,64

^{a)} Valeurs relatives ΔE (*gauche*) - E (*cis*)

Tableau 7. Contributions des interactions $\Delta E_{AB}[C(2)...O(4), H(3), H(4)] = \Delta E_{AB}[C(2)], \Delta E_{AB}[C(3)...C(1), H(1), H(2)] = \Delta E_{AB}[C(3)]$ et $\Delta E_{AB}[C(2)...O(4)]$ à l'énergie bicentrique $\Delta E_{AB}^{(III)}(1,3)^a$

X	STO-3G				EHMO				CNDO/2			
	$\Delta E_{AB}C(2)$	$\Delta E_{AB}C(3)$	$\Delta E_{AB}C(2)...O(4)$	$\Delta E_{AB}C(2)$	$\Delta E_{AB}C(3)$	$\Delta E_{AB}C(2)...O(4)$	$\Delta E_{AB}C(2)$	$\Delta E_{AB}C(3)$	$\Delta E_{AB}C(2)...O(4)$	$\Delta E_{AB}C(2)$	$\Delta E_{AB}C(3)$	$\Delta E_{AB}C(2)...O(4)$
OCH ₃	-0,58	6,15	9,53	2,28	1,06	2,45	0,24	0,82	0,24	0,82	-0,08	
H	3,57	3,42	3,47	2,82	1,22	1,04	0,50	0,81	0,50	0,81	-0,94	
CHO	4,82	6,04	-0,09	3,77	1,55	-0,58	0,79	0,84	0,79	0,84	-1,31	
CN	6,37	4,25	-2,86	3,55	1,38	-0,08	0,63	0,81	0,63	0,81	-1,14	

^{a)} $\Delta E_{AB} = E_{AB}(\text{gauche}) - E_{AB}(\text{cis})$ en kcal/mol.

sante et plus les interactions entre C(2) et les atomes d'hydrogène sont stabilisantes pour la conformation *cis*. Les valeurs positives de $\Delta E(C(2) \cdots O(4))$ pour X = OCH₃, H, montrent que le croisement d'une orbitale π riche en électrons, l'orbitale $2p_z$ de C(2), et d'une liaison pauvre en électrons, la liaison C(3), O(4) est défavorable. Cette interaction déstabilisante est due aux interactions à 4 électrons entre ces orbitales occupées [1].

Conclusion. – La méthode de partition d'énergie appliquée aux méthodes STO-3G, EHMO et CNDO/2 indique que la barrière de rotation des propènes n'est pas due aux interactions électrostatiques. L'importance des interactions entre atomes dont les positions relatives sont fixes durant la rotation est en faveur d'un mécanisme orbitalaire. Ces résultats quantitatifs confirment ceux de l'analyse de population de Mulliken [1].

Nous remercions chaleureusement le Centre Universitaire d'Informatique de Genève (Prof. J. Harms et B. Levrat) pour une importante dotation en temps d'ordinateur et le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* pour l'attribution de subsides.

REFERENCES

- [1] J. M. J. Tronchet & T. Nguyen-Xuan, Carbohydr. Res. 67, 469 (1978).
- [2] J. M. J. Tronchet & B. Baehler, Helv. Chim. Acta 54, 546 (1971).
- [3] T. Nguyen-Xuan, Thèse de Doctorat No 1991, Université de Genève 1980.
- [4] G. J. Karabatsos & D. J. Fenoglio, Top. Stereochem. 5, 167 (1970); J. P. Lowe, Progr. Phys. Org. Chem. 6, 1 (1968).
- [5] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955).
- [6] J. A. Pople & D. L. Beveridge, 'Approximate Molecular Orbital Theory', McGraw-Hill, New York (1970).
- [7] R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre & L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 94, 6221 (1972); A. Pross & L. Radom, Tetrahedron 36, 1999 (1980).
- [8] M. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 91, 2122 (1969); H. Fischer & H. Kollmar, Theoret. Chim. Acta 16, 163 (1970).
- [9] M. J. S. Dewar & D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 93, 7201 (1971).
- [10] H. Kollmar, Theoret. Chim. Acta 50, 235 (1978); E. Clementi & W. von Niessen, J. Chem. Phys. 54, 521 (1971).
- [11] R. Ditchfield, W. J. Hehre & J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).
- [12] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- [13] M. J. S. Dewar & W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
- [14] C. Levy & M. C. Moireau, J. Chem. Phys. 54, 2925 (1971); V. Magnasco & G. F. Musso, J. Chem. Phys. 60, 3744 (1974); W. von Niessen, Theoret. Chim. Acta 31, 111 (1973).
- [15] O. Rojas, J. Am. Chem. Soc. 99, 2902 (1977); T. K. Brunck & F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc. 101, 1700 (1979).
- [16] H. Dodziuk, J. Mol. Struct. 55, 107 (1979); J. Tyrrell, J. Am. Chem. Soc. 101, 3766 (1979).
- [17] G. Bernardinelli & R. Gerdil, Helv. Chim. Acta 57, 1459 (1974).
- [18] S. Diner, J. P. Malrieu & P. Claverie, Theoret. Chim. Acta 13, 1 (1969).
- [19] K. Kuchitsu, T. Fukuyama & T. Morino, J. Mol. Struct. 1, 463 (1967).
- [20] J. R. Durig, C. C. Tong & Y. S. Li, J. Chem. Phys. 57, 4425 (1971); A. R. H. Cole, Y. S. Li & J. R. Durig, J. Mol. Spectrosc. 61, 346 (1976).
- [21] R. K. Kakar, E. A. Rinehart, C. R. Quade & T. Kojima, J. Chem. Phys. 52, 3803 (1970).
- [22] P. Meakin, D. O. Harris & E. Hirota, J. Chem. Phys. 51, 3775 (1969).
- [23] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1841 (1955); *id.*, *ibid.*, 23, 2343 (1955).